

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083164 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 253/00, 255/17
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003758
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-075960 2003 年 3 月 19 日 (19.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 泰久 (FUKUDA, Yasuhisa). 弘津 健二 (HIROTSU, Kenji). 村上 正 (MURAKAMI, Tadashi). 掛谷 登 (KAKEYA, Noboru). 本間 貴志 (HONMA, Takashi).
- (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 2 番 1 2 号 S V A X T S ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ω -CYANOALDEHYDE COMPOUND

(54) 発明の名称: ω -シアノアルデヒド化合物の製造法

(57) Abstract: A process for producing an ω -cyanoaldehyde compound, characterized by bringing a 2-alkoxycycloalkanone oxime compound into contact with a solid acid.

(57) 要約: 本発明は、2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物と固体酸とを接触させることを特徴とする ω -シアノアルデヒド化合物の製造法を提供する。



WO 2004/083164 A1

明 細 書

 ω -シアノアルデヒド化合物の製造法

5 技術分野

本発明は、 ω -シアノアルデヒド化合物の新規な製造法に関する。 ω -シアノアルデヒド化合物は、種々のジアミン、アミノニトリル等の原料として有用な化合物である。例えば、1,2-オキソ-4,8-ドデカジエンニトリルは還元アミノ化反応により、1,2,1,2-ナイロン等の原料として有用なドデカメチレンジアミンに導くことができる。

背景技術

本発明の製造法に関連する先行技術としては、 α -アルコキシオキシム化合物をハロゲン及び Ph_3P などの有機リン化合物と反応させることによる ω -シアノアルデヒド化合物の製造法が開示されている（例えば特公昭43-015962号公報参照）。

そのほか、 α -アルコキシオキシム化合物を五塩化リンと反応させることによる ω -シアノアルデヒド化合物の製造法（例えば、J. Am. Chem. Soc. (1966), 88, 3168参照）、2-メトキシ-5,9-シクロドデカジエノンオキシムを五塩化リンと反応させることによる製造法（例えば、J. Org. Chem. USSR (1980), 16, 1534およびZh. Org. Khim. (1980), 16 (9), 1813参照）、2-メトキシシクロオクテノンオキシムを五塩化リンと反応させることによる7-シアノヘプタナールの製造法（例えば、Org. Syn. (1969), 49, 27）が開示されている。

しかし、これらの方法では、ハロゲンや不安定で毒性の強いリン化合物を用いるため、装置の腐食等の問題が生じるとともに、取り扱いに厳重な注意が必要である。

また、2-ヒドロキシシクロヘキサノンオキシム、2-メトキシ-5,9-シクロドデカジエノンオキシム等とギ酸或いはカルボン酸無水物を反応させること

- による ω -シアノアルデヒド化合物の製造法（例えば、特開平09-040629号公報、特開平09-003028号公報、特開平14-088040号公報参照）が開示されているが、目的物の収率は70モル%程で満足すべきものとは言えず、また、反応に利用したギ酸等を分離回収するために蒸留精製などの煩雑な工程が必要であることが課題となる。

本発明は、上記問題点を解決し、反応の操作性の向上、触媒となる酸の回収操作や再利用が容易でかつ安全であり、さらに目的化合物を高選択率で得ることのできる ω -シアノアルデヒド化合物の新規製造法を提供することである。

10 発明の開示

本発明は、2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物と固体酸とを接触させることを特徴とする ω -シアノアルデヒド化合物の製造法に関する。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の原料化合物である2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物は、対応する2-ハロゲンシクロアルカノンオキシム化合物とアルコールとを反応させることにより製造することが出来、特公昭45-19902号公報には、2-アルコキシシクロドデカジエノンオキシムの製造方法が開示されている。

- 20 2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物は、炭素数6～12の飽和あるいは不飽和の環状炭化水素からなる2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物が好ましく、炭素数12の2-アルコキシシクロドデカノンオキシム化合物が、特に好ましい。

- 25 なお、二重結合を少なくとも1個有する2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物の場合には、シス体又はトランス体等いかなる場合であっても構わない。これらの異性体は混合して使用しても何ら問題はない。

また、2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物は、市販品あるいは合成品をそのまま使用することも、さらに結晶化等により精製したものを使用しても何ら問題はない。

2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物におけるアルコキシ基としては、特に制限はないが、好ましくは炭素原子数1～7個のアルコキシ基であり、特に好ましくは、メトキシ基およびブトキシ基である。

具体的な化合物としては、2-メトキシシクロペンタノンオキシム、2-メトキシシクロヘキサノンオキシム、2-メトキシシクロヘキセノンオキシム、2-メトキシシクロヘプタノンオキシム、2-メトキシシクロオクタノンオキシム、2-メトキシシクロオクテノンオキシム、2-メトキシシクロノナノンオキシム、2-メトキシシクロデカノンオキシム、2-メトキシシクロウンデカノンオキシム、2-メトキシシクロドデカノンオキシム、2-メトキシシクロドデカジエノンオキシム、2-ブトキシシクロドデカジエノンオキシム等が挙げられる。好ましくは2-アルコキシシクロドデカジエノンオキシム化合物であり、特に好ましくは、2-アルコキシ-5, 9-シクロドデカジエノンオキシムである。これらは、単独でも2種以上を混合して使用しても良い。

本発明で使用する固体酸は、固体でありながらブレンステッド酸またはルイス酸の特性を示すものであり、特に制限はなく、 β 型ゼオライト（H- β ゼオライト等）、Y型ゼオライト（H-USYゼオライト等）、モルデナイト、チタノシリケートおよびMCM-22などのゼオライト類およびそれらの修飾物、酸化アルミニウムおよび酸化亜鉛などの酸化物類、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ などの複合酸化物類、カオリン、ベントナイト、活性白土などの粘土鉱物類、アンバーリスト（Amberlyst®、ローム&ハース社製；スチレンとジビニルベンゼン共重合体にスルホン酸基を導入したもの）、ナフィオン（Nafion®、デュポン社登録商標で、パーフルオロスルホン酸とテトラフルオロエチレンの共重合体である強酸性イオン交換樹脂）などのイオン交換樹脂類およびそれらをシリカゲルなどに担持させた成形体、リン酸カルシウムなどのリン酸塩類、硫酸化ジルコニア、硫酸銅などの硫酸塩類、ヘテロポリ酸類などが挙げられる。これらの固体酸は1種用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

好ましくは、活性白土、ナフィオン® SAC-13、H- β ゼオライトおよびH-USYゼオライトである。

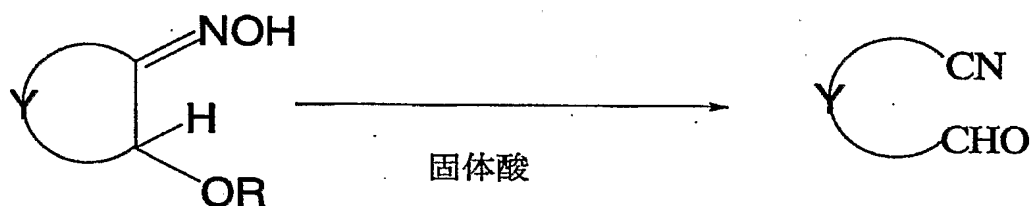
本反応は、次式に示した反応式で ω -シアノアルデヒド化合物が生成する新規

な反応である。

固体酸と 2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物とを接触させる方法としては、特に制限はなく、気相不均一系や液相中での不均一系が挙げられる。

固体酸の使用量は、2-アルコキシシクロデカノンオキシム化合物に対して
 5 0.01 重量%以上が好ましく、より好ましくは 1～300 重量%、さらに好ましくは 10～200 重量%である。

液相不均一系では、反応終了後、使用した固体酸はろ過により反応系中から容易に分離することができる。また、固体酸は失活するまで再使用することや失活した固体酸を熱処理などで再生することも可能である。



10

式中、Rは炭素数1～7のアルキル基を表わし、Yは飽和もしくは不飽和の炭素原子数4～10個のアルキレン基を表わす。

さらに、液相中での不均一系の反応条件は、通常、有機溶媒の存在下で、2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物と固体酸とを接触させることが好ましい。溶媒としては、本反応に不活性な溶媒であれば特に制限はないが、メタノール、エタノール等の脂肪族アルコール類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、塩化メチレン、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、トルエン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸、プロピオン酸などの脂肪族カルボン酸類、スルホラン、ジメチルスルホキサイド等が挙げられる。好ましくはケトン類およびニトリル類であり、
 15
 20

更に好ましくはケトン類である。ケトン類においても、メチル基を有するケトン化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンなどが好ましい。

これらの溶媒は、2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物に対し、通常0～100重量倍、好ましくは1～50重量倍である。

その反応温度は、使用する溶媒の沸点以下で行う限り特に限定されないが、好ましくは40～200℃、さらに好ましくは50～170℃で行うことができる。

また、反応圧力は、通常常圧下で実施されるが、若干の加圧下で実施してもよい。

10 反応装置も、特に制限はなく通常の攪拌装置を備えた反応器などで実施することができる。

その反応時間は、前記固体酸の使用量、反応温度等の反応条件によって変化するが、通常0.01～24時間で行うことができる。

15 本発明で得られたω-シアノアルデヒド化合物を含む反応液は、固体酸を濾過等の簡単な操作により分離した後、該反応液を蒸留・結晶化・カラムクロマトグラフィー等により分離・精製操作することによりω-シアノアルデヒド化合物を単離することができる。

実施例

20 次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

2-メトキシ-5,9-シクロデカジエノンオキシム 0.41 g (1.84 mmol) をメチルイソブチルケトン 10 ml に溶解し、ナフィオン® SAC-13 0.41 g を加えて加熱還流下 (105～107℃)、45 分間反応した。

25 反応溶液をGCにて定量したところ、2-メトキシ-5,9-シクロデカジエノンオキシムの転化率は100モル%であり、12-オキソ-4,8-ドデカジエンニトリルが収率85モル%の選択率で生成していた。その結果を表1に示した。

実施例 2～8

反応溶媒の種類と量ならびに反応温度等の諸条件を表 1 に示すように変えた以外は、実施例 1 に準じて反応をおこなった。その結果を表 1 に併せて示した。

表 1

	原料 2-メトキシ-5,9-ジプロ ドデカジエノンオキシム (mmol)	固体酸 (重量%)	溶媒 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	オキシム 転化率 (モル%)	CNCHO [*] 選択率 (モル%)
実施例 1	2-メトキシ- (1.84)	フイボ®SAC-13 100重量%	メチルイソブチレート (10)	還流 (105-107°C)	45	100	85
実施例 2	2-メトキシ- (1.70)	フイボ®SAC-13 100重量%	ベンゾニトリル (10)	128-132°C	240	100	57
実施例 3	2-メトキシ- (0.94)	フイボ®SAC-13 100重量%	ベンゾニトリル (5)	103-107°C	120	76	55
実施例 4	2-メトキシ- (1.84)	フイボ®SAC-13 100重量%	キシレン (10)	125°C	240	72	49
実施例 5	2-メトキシ- (1.84)	フイボ®SAC-13 100重量%	トルエン (12)	105°C	480	76	46
実施例 6	2-メトキシ- (0.90)	フイボ®SAC-13 100重量%	メチルイソブチレート (5)	105-107°C	120	69	55
実施例 7	2-メトキシ- (1.84)	フイボ®SAC-13 100重量%	ベンゾニトリル (10)	還流 (165°C)	45	100	64
実施例 8	2-メトキシ- (0.90)	フイボ®SAC-13 100重量%	メチルイソブチレート (5)	65-67°C	240	93	75

固体酸の使用量 (重量%) は、原料 2-メトキシ-5,9-ジプロドデカジエノンオキシムの使用量に対する値である。

CNCHO^{*}: 12-オキシゾ-4,8-ドデカジエノンニトリル

実施例 9

2-メトキシ-5, 9-シクロドデカジエノンオキシム 0.40 g (1.79 mmol) をメチルエチルケトン 10 ml に溶解し、活性白土（エンゲルハルト社製 F-24）0.40 g と内部標準物質であるジフェニルエーテル 0.40 g を加えて加熱還流下（75～77℃）、2時間反応した。反応溶液をGCにて定量したところ2-メトキシ-5, 9-シクロドデカジエノンオキシムの転化率は100モル%であり、12-オキソ-4, 8-ドデカジエンニトリルが定量的に生成していた。

結果を表2にまとめて示した。

10 実施例 10～31

反応溶媒の種類と量ならびに反応温度等の諸条件を表2に示したように変えた以外は、実施例9に準じて反応をおこなった。その結果を表2に併せて示した。

表 2

	原料 2-メルカプタ-5,9-ジクロ トデカジエンオキシム (mmol)	固体酸 (重量%)	溶媒 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	オキシム 転化率 (モル%)	CNCHO” 選択率 (モル%)
実施例 9	2-メルカプタ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルアセトン (10)	還流 (75-77°C)	120	100	100
実施例 10	2-メルカプタ- (1.75)	活性白土 100重量%	クロロホルム (5)	80-82°C	180	51	29
実施例 11	2-メルカプタ- (1.75)	活性白土 100重量%	アセトン (5)	80°C	180	62	23
実施例 12	2-メルカプタ- (0.94)	活性白土 95重量%	ジクロロエタン (5)	80°C	180	45	29
実施例 13	2-メルカプタ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルアセトン (5)	還流 (105-107°C)	30	99	81
実施例 14	2-メルカプタ- (1.79)	活性白土 25重量%	メチルアセトン (10)	還流 (105-107°C)	420	54	72
実施例 15	2-メルカプタ- (1.79)	活性白土 50重量%	メチルアセトン (10)	還流 (105-107°C)	240	99	80
実施例 16	2-メルカプタ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルアセトン (10)	還流 (105-107°C)	30	95	89
実施例 17	2-メルカプタ- (1.88)	活性白土 260重量%	メチルアセトン (10)	還流 (105-107°C)	10	96	94
実施例 18	2-メルカプタ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルアセトン (20)	還流 (105-107°C)	120	100	86
実施例 19	2-メルカプタ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルアセトン (5)	75-77°C	60	83	83

実施例 20	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	ジイソプロピル (5)	(105-107°C)	30	55	58
実施例 21	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	シクロヘキサン (5)	(105-107°C)	30	97	71
実施例 22	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルイソプロピル ケトン (5)	79-80°C	120	98	92
実施例 23	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	アセトン (5)	50-55°C	300	51	92
実施例 24	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 10重量%	メチルエチルケトン (5)	還流 (75-77°C)	180	95	95
実施例 25	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 25重量%	メチルエチルケトン (5)	還流 (75-77°C)	120	100	96
実施例 26	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルエチルケトン (2)	還流 (75-77°C)	60	97	86
実施例 27	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルエチルケトン (5)	還流 (75-77°C)	60	99	96
実施例 28	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルエチルケトン (5)	(62-67°C)	180	86	80
実施例 29	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 100重量%	メチルエチルケトン (5)	(45°C)	240	24	58
実施例 30	2-メトキシ- (1.79)	活性白土 300重量%	メチルエチルケトン (5)	還流 (75-77°C)	30	100	98
実施例 31	2-メトキシ- (1.70)	活性白土 100重量%	アセトニトリル (5)	78-80°C	240	59	47

固体酸の使用量 (重量%) は、原料2-アルコキシ-5, 9-シクロドデカジエノンオキシムの使用量に対する値である。
 CNCHO: 12-オキソ-4, 8-ドデカジエン-2-トリル
 活性白土: エンゲルヘルト社製F-24

実施例 3 2

- 2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシム 0.98 g (4.3 mmol) をメチルエチルケトン 10 ml に溶解し、40℃で60分間減圧乾燥させた活性白土（エンゲルハルト社製 F-24）0.51 g を加えて加熱還流下（75～77℃）、90分間反応した。反応溶液をろ過し、活性白土を回収した。ろ液をGCにて定量したところ、2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシムの転化率は97モル%であり、12-オキソ-4, 8-ドデカジエニトリルが89モル%の選択率で生成していた。

実施例 3 3（再使用 1 回目）

- 2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシム 0.89 g (3.9 mmol) をメチルエチルケトン 9 ml に溶解し、40℃で60分間減圧乾燥させた実施例 3 2 で回収した活性白土を0.45 g を加えて加熱還流下（75～77℃）、90分間反応した。反応溶液をろ過し、活性白土を回収した。ろ液をGCにて定量したところ、2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシムの転化率は97モル%であり、12-オキソ-4, 8-ドデカジエニトリルが87モル%の選択率で生成していた。

実施例 3 4（再使用 2 回目）

- 2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシム 0.79 g (3.5 mmol) をメチルエチルケトン 8 ml に溶解し、40℃で60分間減圧乾燥させた実施例 3 3 で回収した活性白土（エンゲルハルト社製 F-24）を0.41 g を加えて加熱還流下（75～77℃）、90分間反応した。反応溶液をGCにて定量したところ、2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシムの転化率は92モル%であり、12-オキソ-4, 8-ドデカジエニトリルが89モル%の選択率で生成していた。

- 25 本発明の固体酸は、触媒の寿命にも効果的であることがわかる。

実施例 3 5

- 2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシム 0.40 g (1.7 mmol) をメチルイソブチルケトン 10 ml に溶解し、H-β型ゼオライト（Si/Al: 12.5）0.40 g を加えて加熱還流下（105～107℃）、

120分間反応した。反応溶液をGCにて定量したところ、2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシムの転化率は94モル%であり、12-オキソ-4, 8-ドデカジエニトリルが70モル%の選択率で生成していた。

実施例36

- 5 2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシム 0.41 g (1.84 mmol) をメチルエチルケトン5 ml に溶解し、H-USYゼオライト (Si / Al : 6) 0.41 g と内部標準物質であるジフェニルエーテル0.41 g を加えて加熱還流下 (75 ~ 77 °C)、60分間反応した。反応溶液をGCにて定量したところ、2-メトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシムの転化率は97モル%であり、12-オキソ-4, 8-ドデカジエニトリルが88モル%の選択率で生成していた。
- 10

実施例37

- 2-ブトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシム 0.39 g (1.47 mmol) をメチルエチルケトン10 ml に溶解し、活性白土 (エンゲルハルト社製 F-24) 0.40 g を加えて加熱還流下 (75 ~ 77 °C)、120分間反応した。反応溶液をGCにて定量したところ、2-ブトキシ-5, 9-シクロデカジエノンオキシムはすべて反応しており、12-オキソ-4, 8-ドデカジエニトリルが85モル%の選択率で生成していた。
- 15

実施例32 ~ 37の結果を表3にまとめて示した。

表 3

	原料 2-メトキシ-5,9-シクロ ドデカジエノンオキシム (mmol)	固体酸 (重量%)	溶媒 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	オキシム 転化率 (モル%)	CNCHO [*] 選択率 (%)
実施例 32	2-メトキシ- (4.39)	活性白土 52重量%	メチルエチルケトン (10)	還流 (75-77°C)	90	97	89
実施例 33	2-メトキシ- (3.99)	活性白土 51重量%	メチルエチルケトン (9)	還流 (75-77°C)	90	97	87
実施例 34	2-メトキシ- (3.54)	活性白土 52重量%	メチルエチルケトン (8)	還流 (75-77°C)	90	92	89
実施例 35	2-メトキシ- (1.79)	H-β Si/Al:12.5 100重量%	メチルイソブチルケトン (10)	還流 (105-107°C)	120	94	70
実施例 36	2-メトキシ- (1.84)	H-USY Si/Al:6 100重量%	メチルエチルケトン (5)	還流 (75-77°C)	60	97	88
実施例 37	2-ブトキシ- (0.47)	活性白土 104重量%	メチルエチルケトン (5)	還流 (75-77°C)	120	100	85

固体酸の使用量 (重量%) は、原料 2-アールコキシ-5, 9-シクロドデカジエノンオキシムの使用量に対する値である。

CNCHO^{*}: 12-オキシ-4, 8-ドデカジエンニトリル

活性白土: エンゲルハルト社製 F-24

産業上の利用可能性

本発明により、2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物を固体酸と接触させて反応させることにより、 ω -シアノアルデヒド化合物を安全でしかも簡単な操作でしかも高選択率で製造でき、さらに、反応後の触媒の分離操作が簡単な製造方法を提供することができる。

得られる ω -シアノアルデヒド化合物は、種々のジアミン、アミノニトリル等の原料として有用な化合物である。例えば、1,2-オキソ-4,8-ドデカジェンニトリルは還元アミノ化反応により、1,2,1,2-ナイロン等の原料として有用なドデカメチレンジアミンに導くことができる。

請求の範囲

1. 2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物と固体酸とを接触させることを特徴とする ω -シアノアルデヒド化合物の製造法。
- 5 2. 2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物が炭素数6~12の飽和あるいは不飽和の環状炭化水素からなる2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物である請求の範囲第1項記載の ω -シアノアルデヒド化合物の製造法。
3. 2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物が、2-メトキシシクロペンタノンオキシム、2-メトキシシクロヘキサノンオキシム、2-メトキシシクロヘキセノンオキシム、2-メトキシシクロヘプタノンオキシム、2-メトキシシクロオクタノンオキシム、2-メトキシシクロオクテノンオキシム、2-メトキシシクロノナノンオキシム、2-メトキシシクロデカノンオキシム、2-メトキシシクロウンデカノンオキシム、2-メトキシシクロドデカノンオキシム、2-メトキシシクロドデカジエノンオキシム及び2-ブトキシシクロドデカジエノンオキシムから成る群より選ばれたものである請求の範囲第1項記載の ω -シアノアルデヒド化合物の製造法。
- 10 4. 2-アルコキシシクロアルカノンオキシム化合物が2-アルコキシシクロドデカノンオキシム化合物である請求の範囲第1項記載の ω -シアノアルデヒド化合物の製造法。
- 20 5. 2-アルコキシシクロドデカノンオキシム化合物が、2-アルコキシ-5,9-シクロドデカジエノンオキシム化合物である請求の範囲第4項記載の ω -シアノアルデヒド化合物の製造法。
6. 2-アルコキシシクロドデカノンオキシム化合物が、2-メトキシ-5,9-シクロドデカジエノンオキシム化合物又は2-ブトキシ-5,9-シクロドデカジエノンオキシム化合物である請求の範囲第4項記載の ω -シアノアルデヒド化合物の製造法。
- 25 7. 固体酸が、固体でありながらブレンステッド酸またはルイス酸の特性を示すものである請求の範囲第1項~第6項のいずれかに記載の ω -シアノアルデヒド化合物の製造法。

8. 固体酸が、ゼオライト類およびそれらの修飾物、酸化物、複合酸化物、粘土鉱質、イオン交換樹脂およびそれらをシリカゲルなどに担持させた成形体、リン酸塩、硫酸塩及びヘテロポリ酸から成る群より選択された少なくとも1種である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のω-シアノアルデヒド化合物の製造法。

9. 固体酸が、β型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、チタノシリケート、MCM-22およびそれらの修飾物、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、カオリン、ベントナイト、活性白土、アンバーリスト®、ナフィオン®およびそれらをシリカゲルに担持させた成形体、リン酸カルシウム、硫酸化ジルコニア、硫酸銅およびヘテロポリ酸から成る群より選択された少なくとも1種である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のω-シアノアルデヒド化合物の製造法。

10. 固体酸が、H-βゼオライト、H-USYゼオライト、活性白土、ナフィオン® SAC-13から成る群より選択された少なくとも1種である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のω-シアノアルデヒド化合物の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C253/00, 255/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C253/00, 255/17

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-88040 A (Ube Industries, Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), (Family: none)	1-10
A	JP 53-34710 A (Allied Chemical Corp.), 31 March, 1978 (31.03.78), & US 4097517 A & DE 2740482 A1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 May, 2004 (21.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C253/00, 255/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C253/00, 255/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、CAOLD (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-88040 A (宇部興産株式会社) 2002. 03. 27 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 53-34710 A (アライド・ケミカル・コーポレーション) 1978. 03. 31 & US 4097517 A & DE 2740482 A1	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443